

PC

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation <sup>5</sup> : C08G 8/08, C07C 39/12 B27N 1/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/19749 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. Dezember 1991 (26.12.91)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP91/01087 (22) Internationales Anmeldedatum: 11. Juni 1991 (11.06.91) (30) Prioritätsdaten: P 40 18 863.9 13. Juni 1990 (13.06.90) DE P 40 31 575.4 5. Oktober 1990 (05.10.90) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Postfach 800 320, D-6230 Frankfurt/Main 80 (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US) : SCHUREN, Gerardus, Wilhelmus [NL/NL]; Heideweg 32, NL-6097 BT Heel (NL). (74) Gemeinsamer Vertreter: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT; Werk Kalle-Albert, Zentrale Patentabteilung, Postfach 3540, Rheingaustraße 190, D-6200 Wiesbaden (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.  Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(54) Title: PHENOL RESIN, PROCESS FOR PRODUCING IT AND USE (54) Bezeichnung: PHENOLHARZ, VERFAHREN ZU SEINER HERSTELLUNG UND VERWENDUNG (57) Abstract <p>A phenol resin is produced by reacting phenolic compounds, preferably compounds based on bisphenol, in particular bis(hydroxyphenyl)alkane, with formaldehyde and/or a formaldehyde-splitting compound in the presence of a catalyst. The ratio of the total number of reactive sites (A) in the phenol resin to the total number of sites (B) in the phenol resin to which formaldehyde is added, to the total number of sites (C) in the phenol resin in which two molecules of the phenolic compounds are condensed with each other through a methylene group, is as follows: (A):(B):(C) = 1:(0.85 to 1.0):(less than or equal to 0.05, in particular less than or equal to 0.02). The phenol resin is produced in a relatively short reaction time of not more than 15 minutes.</p> (57) Zusammenfassung <p>Das Phenolharz wird aus der Umsetzung von phenolischen Verbindungen, vorzugsweise von Verbindungen auf Basis von Bisphenol, insbesondere Bis(hydroxyphenyl)alkan, mit Formaldehyd und/oder einer Formaldehyd abspaltenden Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, hergestellt. Die gesamte Anzahl der reaktionsfähigen Stellen (A) im Phenolharz zu der gesamten Anzahl der Stellen (B) im Phenolharz, an denen Formaldehyd addiert ist, zu der gesamten Anzahl der Stellen (C) im Phenolharz, in denen zwei Moleküle der phenolischen Verbindungen über eine Methylengruppe miteinander kondensiert sind, verhalten sich wie (A):(B):(C) = 1:(0,85 bis 1,0):(kleiner gleich 0,05, insbesondere kleiner gleich 0,02). Das Phenolharz wird hergestellt durch eine relativ kurze Reaktionszeit von maximal 15 Minuten.</p>			

BEST AVAILABLE COPY

# **LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	ML	Mali
AU	Australien	FI	Finnland	MN	Mongolei
BB	Barbados	FR	Frankreich	MR	Mauritanien
BE	Belgien	GA	Gabon	MW	Malawi
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	NL	Niederlande
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NO	Norwegen
BJ	Benin	GR	Griechenland	PL	Polen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	RO	Rumänien
CA	Kanada	IT	Italien	SD	Sudan
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SE	Schweden
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SN	Senegal
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SU	Sowjet Union
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	TD	Tschad
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TG	Togo
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	US	Vereinigte Staaten von Amerika
DE	Deutschland	MC	Monaco		
DK	Dänemark	MG	Madagaskar		

Phenolharz, Verfahren zu seiner Herstellung und Verwendung

- Die Erfindung bezieht sich auf ein Phenolharz, auf ein  
5 Verfahren zur Herstellung dieses Harzes und auf seine  
Verwendung zur Herstellung von Formkörpern mit einem ge-  
preßten Kern aus festen, inerten Teilchen, die von dem  
hitzegehärteten Phenolharz umgeben sind.
- 10 Ein solcher Formkörper wird als dekorative Bauplatte in  
der EP-A-0 081 147 (US-A-4,503,115) beschrieben. Sie be-  
steht aus einem gepreßten Kern aus Holzfasern, die von  
hitzegehärtetem Phenol-Formaldehyd-Harz umgeben sind.  
Zur Herstellung dieses Formkörpers werden die Holzfasern  
15 mit einer wäßrigen alkalischen Lösung des hitzehärtbaren  
Phenol-Formaldehyd-Harzes beschichtet oder imprägniert  
und die beschichteten Holzfasern in der Hitze verpreßt,  
wobei das Harz aushärtet.
- 20 Dieses Verfahren zeigt verschiedene Nachteile. So muß  
die Lösung des Phenol-Formaldehyd-Harzes in einer Vor-  
stufe aus den Einzelkomponenten getrennt hergestellt wer-  
den. Das Lösungsmittel für das noch lösliche Phenol-  
Formaldehyd-Harz muß in einer besonderen Verfahrensstufe  
25 vor dem Verpressen von den Holzfasern entfernt werden.  
Hierbei besteht die Gefahr, daß zusammen mit dem Lösungs-  
mittel auch flüchtige niedermolekulare Umsetzungsprodukte  
von Phenol und Formaldehyd und noch nicht umgesetztes  
Phenol und Formaldehyd entfernt werden. Infolgedessen  
30 ist eine aufwendige Reinigung des Abwassers und der Ab-  
luft erforderlich. Das Entfernen von nicht umgesetztem  
relativ teuren Ausgangsmaterial führt außerdem wegen der  
niedrigen Ausbeute zu einer Verteuerung des Verfahrens.
- 35 Es ist auch bekannt, eine Mischung aus den zu verpressen-  
den inerten Teilchen und einem festen Phenolharz bei er-

- höherer Temperatur zu einem Formkörper unter vollständiger Vernetzung des Phenolharzes zu verpressen (EP-A-0 035 133). Es hat sich jedoch gezeigt, daß die üblichen festen Phenolharze bei der abschließenden Hitzeverpressung der inerten Teilchen zur Bildung des Formkörpers ungleichmäßig fließen und sich ungleichmäßig zwischen den inerten Teilchen verteilen, so daß das Phenolharz auch im resultierenden Produkt nicht homogen verteilt ist. Zur Vermeidung dieses Nachteils besteht zwar die Möglichkeit, das Fließverhalten des festen Phenolharzes durch Additive zu verbessern. Diese Maßnahme ist allerdings relativ aufwendig und führt nicht immer zu dem erwünschten Erfolg.
- Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, ein hitzhärtbares Phenolharz vorzuschlagen, welches bei der Herstellung von Formkörpern aus inerten Teilchen und hitzegehärtetem Phenolharz nicht zu den aufgezeigten Problemen führt.
- Zur Lösung dieser Aufgabe wird erfindungsgemäß das Phenolharz mit den Merkmalen des Anspruchs 1 vorgeschlagen. Es ist hergestellt durch Umsetzung von phenolischen Verbindungen mit Formaldehyd, vorzugsweise in wäßriger Lösung und/oder mit einer Formaldehyd abspaltenden Verbindung, in Gegenwart eines die Reaktion beschleunigenden basischen Katalysators. Vorzugsweise werden solche phenolischen Verbindungen eingesetzt, die mit Wasser kein azeotropes Gemisch bilden. Es sind insbesondere Verbindungen auf Basis von Bisphenol. Bei der Reaktion bildet Formaldehyd Methylolgruppen am phenolischen Kern ("methylation"). Als Katalysator werden insbesondere Alkali- und Erdalkali-Oxide, ihre Hydroxide und ihre Carbonate, aber auch Metalloxide wie z.B. Zinkoxid oder Magnesiumoxid eingesetzt. Bevorzugt werden Bariumhydroxid, Calciumoxid, Natriumhydroxid, Lithiumhydroxid und Kaliumhydroxid verwendet. Die Zugabe des Katalysators erfolgt als

Feststoff oder in wäßriger Lösung zu der vorzugsweise auf 50 bis 100 °C erhitzten Mischung aus phenolischer Verbindung und Formaldehyd-Lösung und/oder Formaldehyd abgebender Verbindung vor Beginn der Reaktion.

5

Gegebenenfalls werden weitere bei der Herstellung von Phenolharzen übliche Additive wie Farbpigmente, Hydrophobierungsmittel, Flammenschutzmittel wie Ammoniumphosphat oder Aluminiumtrihydrat, Additive zur Verbesserung der Hitzebeständigkeit der phenolischen Verbindungen, Additive zum Binden von nicht umgesetztem Formaldehyd wie Harnstoff, Ammoniak oder 2-Hydroxy-alkanolamine und/oder Additive zur Verminderung der Klebrigkeit wie Wachse oder Trennmittel zugesetzt. Fließmittel sind dagegen im allgemeinen nicht erforderlich, weil das Phenolharz ein sehr gutes Fließverhalten zeigt und sich bei der erfindungsgemäßen Verwendung homogen mit den Teilchen mischt. Zweckmäßigerweise werden die genannten Additive dem Phenolharz erst nach der Reaktion des Formaldehyds zugefügt.

20

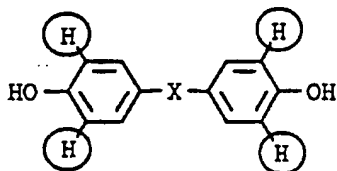
Nach der Zugabe des Formaldehyds bzw. nach der Abspaltung des Formaldehyds wird die Herstellung des Phenolharzes in einer frühen Phase unterbrochen, ohne daß es praktisch zu einer Vorkondensation kommt. Die Kettenmoleküle im Phenolharz sind deshalb sehr kurz und bestehen nahezu ausschließlich aus Molekülen mit noch nicht miteinander vernetzten Phenolkernen. Der Molekulargewichtsbereich des erfindungsgemäßen vorkondensierten Phenolharzes ist infolgedessen auch sehr eng und überschreitet bei Verwendung von Bisphenol A gewöhnlich nicht den Wert von 459 Dalton, während auf übliche Weise vorkondensierte Phenolharze Moleküle mit einem Molekulargewicht von weit über 1000 Dalton enthalten.

35

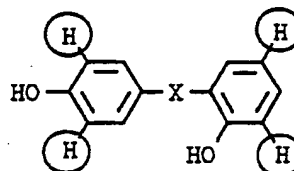
Diese durch die Reaktion erzielte Molekülstruktur des Phenolharzes wird am Besten durch das Verhältnis der An-

zahl an verbleibenden reaktionsfähigen Stellen zur Anzahl der kondensierten Stellen in den phenolischen Komponenten ausgedrückt. Dieses Verhältnis beträgt maximal 1 zu 0,05, vorzugsweise höchstens 1:0,02. Dieses Verhältnis drückt aus, daß nur ein verschwindend kleiner Bruchteil der phenolischen Moleküle des Ausgangsmaterials mit einem weiteren phenolischen Kern über eine Methylengruppe kondensiert ist. Ein weiteres wichtiges Mengenverhältnis zur Beschreibung der Molekülstruktur des Phenolharzes ist das Verhältnis der Anzahl an verbleibenden reaktionsfähigen Stellen in den phenolischen Komponenten zur Anzahl der Stellen in den phenolischen Komponenten, an denen Formaldehyd in Form einer Methylolgruppe addiert ist. Dieses Verhältnis liegt im Bereich 1 zu 0,85 bis 1 zu 1,0. Hieraus ergibt sich, daß im Phenolharz im äußersten Fall etwa die Hälfte aller reaktionsfähigen Stellen in den phenolischen Kernen mit Formaldehyd reagiert hat (Verhältnis 1:1). Im allgemeinen überwiegt jedoch noch die Anzahl der reaktionsfähigen Stellen.

Zur Messung dieser Verhältnisse wird die Protonen-NMR-Spektroskopie herangezogen, wobei die Messung in deuteriertem Aceton, Standard TMS, mit 200 MHz erfolgt. Die reaktiven Stellen befinden sich in der 2- und 4-Stellung der phenolischen Kerne, z.B. im Bisphenol-Molekül:



1.



2.

Es wird über die Fläche der Peaks integriert, die von den Protonen an den reaktiven Stellen hervorgerufen werden. Die Stufenhöhe der Integrationskurve auf dem NMR-Spektrum ist ein Maß für die Gesamtzahl der reaktiven Stellen im Phenolharz und wird mit dem Wert 1 festgesetzt. Die Pro-

tonen an den reaktiven Stellen ergeben im NMR-Spektrum Peaks (Dublett) bei 6,6 bis 6,8 ppm, während die Peaks der Protonen an den nichtreaktiven Stellen bei 6,9 bis 7,3 ppm liegen.

5

An den Stellen der phenolischen Kerne der phenolischen Verbindungen, an denen Formaldehyd addiert ist, befindet sich eine HO-CH<sub>2</sub>-Gruppe. Die Stufenhöhe der Integrationskurve auf dem NMR-Spektrum über die Peaks der CH<sub>2</sub>-Protonen muß durch zwei geteilt werden und ist dann ein Maß für die Anzahl der Stellen, an denen Formaldehyd addiert ist. Dieser Wert (halbe Stufenhöhe) ist maximal gleich dem Wert der Stufenhöhe der Integrationskurve über die Protonenpeaks an den reaktiven Stellen und beträgt mindestens 85 % dieses Wertes. Die Peaks dieser CH<sub>2</sub>-Protonen liegen bei 4,6 bis 4,8 ppm.

Schließlich wird als Maß für die Zahl der über CH<sub>2</sub>-Brücken verknüpften phenolischen Kerne die Fläche des von diesen CH<sub>2</sub>-Protonen ausgelösten Peaks herangezogen. Dieser Peak liegt im Spektrum bei 4,8 bis 5,0 ppm. Um das molare Verhältnis korrekt anzugeben, muß der Integralwert für diese Fläche ebenfalls durch 2 geteilt werden, da sich auch diese Fläche auf 2 Protonen bezieht. Die halbe Stufenhöhe für diese Integrationskurve ist äußerst gering und beträgt maximal 5 %, insbesondere maximal 2 % der Stufenhöhe der Integrationskurve über die Protonenpeaks für die reaktiven Stellen. Sie ist durch NMR-Spektroskopie gerade noch oder nicht mehr nachweisbar. Daraus ergibt sich, daß Kondensationsprodukte nur in sehr geringem Umfang vorhanden sind.

Wurden zur Herstellung des Phenolharzes anstelle oder zusätzlich zu Bisphenol andere phenolische Verbindungen eingesetzt, insbesondere Nebenprodukte und Reaktionsrückstände, die üblicherweise bei der Synthese von Bisphenol

entstehen, so wird zum quantitativen Vergleich der reaktionsfähigen Stellen, der Stellen mit Methyloolgruppen und der Zahl der Verknüpfungen von phenolischen Kernen in gleicher Weise ein NMR-Spektrum herangezogen. Es wird in analoger Weise über die Fläche der Peaks der verschiedenen Protonen integriert und die Stufenhöhe der Integrationskurven miteinander verglichen. Da für die Beschreibung der molekularen Struktur des Phenolharzes keine absoluten Werte sondern nur molare Vergleichswerte für die interessierenden Stellen der Moleküle erforderlich sind, ist die beschriebene Meßmethode ausreichend genau.

Das Phenolharz ist bis zur Weiterverarbeitung einige Wochen bei Raumtemperatur lagerfähig, bei Kühlung unter 10 °C sogar für mehrere Monate. Es ist aber auch möglich, das Phenolharz noch im heißen Zustand sofort weiterzuverarbeiten, z.B. entsprechend der erfindungsgemäßen Verwendung in einem kontinuierlichen Prozeß bis zur Herstellung von Prepregs oder Vorpreßlingen.

Gegenstand der Erfindung ist ferner das Verfahren zur Herstellung des Phenolharzes nach Anspruch 5.

Nach dem Verfahren der Erfindung wird eine Mischung aus phenolischen Verbindungen und Aldehyd, insbesondere Formaldehyd und/oder Formaldehyd abspaltender Verbindung sowie Katalysator und gegebenenfalls weitere bei der Phenolharzherstellung übliche Additive nur 1 bis 15, insbesondere 2-10 Min. lang bei mindestens 60, insbesondere bei 60 bis 105 °C erhitzt. Das Verhältnis des Gesamtgewichts der phenolischen Verbindungen, insbesondere aus Bisphenol und der gegebenenfalls zusätzlich vorhandenen Nebenprodukte der Bisphenolherstellung, zum Gewicht des Aldehyds, insbesondere Formaldehyds, liegt im Bereich von 1:0,1 bis 1:6, vorzugsweise 1:0,2 bis 1:1.



Zur Herstellung des Phenolharzes werden die Ausgangsverbindungen gemischt und die Mischung zunächst auf 50 bis 100 °C erhitzt. Die erhitzte Mischung wird vorzugsweise kontinuierlich einem Reaktor zugeführt, z.B. einem Rohrreaktor, der nach dem "Prop-Flow"-Verfahren arbeitet, oder einem Mehrtankkaskade-Reaktor. Gleichzeitig wird zur Auslösung der Reaktion der Katalysator über eine getrennte Zuleitung in den Reaktor eingeleitet. Das Ausmaß der Reaktion wird in erster Linie durch die Verweilzeit der erhitzten Mischung gesteuert. Bei einer Temperatur von 90 bis 100 °C ist die Verweildauer gewöhnlich 2 bis 6 Minuten. Es ist jedoch auch möglich, das Verfahren taktweise durchzuführen. In diesem Fall ist allerdings darauf zu achten, daß die Aufheiz- und Abkühlphase möglichst schnell ablaufen, um eine weitergehende Kondensation zu vermeiden.

Geeignete Bisphenole sind in Ullmann, 4. Auflage, 18, S. 215 ff. beschrieben. Bisphenole sind Bis(hydroxyaryl)alkane. Besonders bevorzugt sind Bis(hydroxyphenyl)alkane mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen in der Alkankette. Die Hydroxygruppe im Hydroxyphenylrest befindet sich in 2- und/oder 4-Stellung. Der Hydroxyphenylrest ist gegebenenfalls durch eine oder zwei niedrige Alkylgruppen, insbesondere mit 1 bis 3 C-Atomen, in der 3- und/oder 5-Stellung substituiert. Auch Cycloalkyl-Reste mit 5 bis 8 C-Atomen, insbesondere 6 C-Atomen, sind geeignet. Beispiele für diese Verbindungen sind

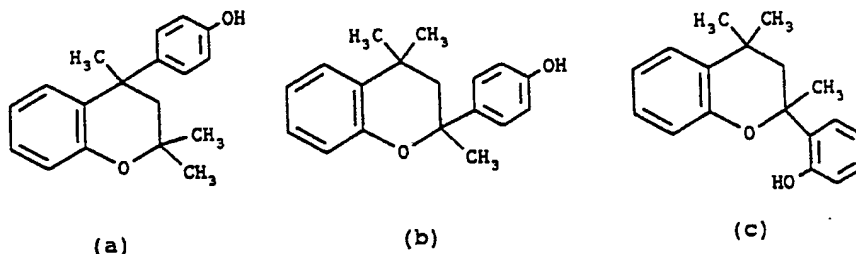
2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)butan, bzw. -propan  
2,2'-Bis(3-methyl-4-hydroxyphenyl)butan bzw. -propan

Diese Verbindungen entstehen durch Kondensation von 1 Mol Keton, wie z.B. Aceton oder Cyclohexanon, oder Aldehyd

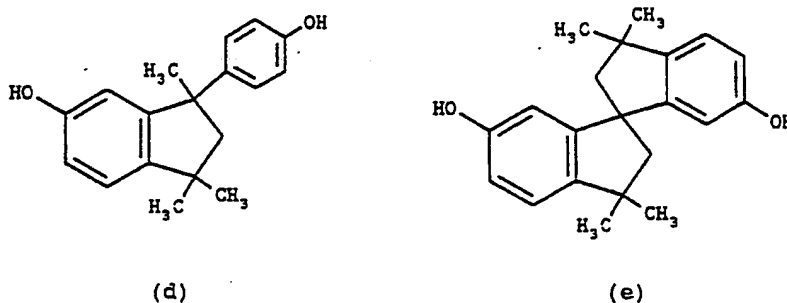
mit 2 Mol Phenol-Verbindungen, welche gegebenenfalls mit einer oder zwei niedrigen Alkylgruppen substituiert sind.

Das Bisphenol wird gewöhnlich nicht in reiner Form, sondern mit den Nebenprodukten und Reaktionsrückständen, die üblicherweise bei seiner Synthese entstehen, eingesetzt. Diese Reaktionsrückstände enthalten weitere phenolische Verbindungen, die mit Formaldehyd zu nicht schmelzbaren Harzen reagieren.

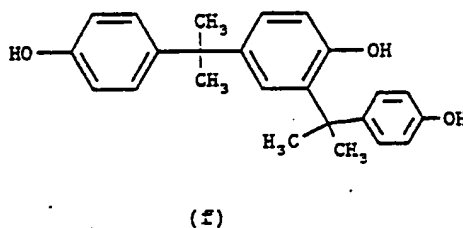
Als schwer- bzw. nichtflüchtige Nebenprodukte entstehen z.B. bei der Umsetzung von Aceton und Phenol das isomere Bisphenol 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propan und die mit den Strukturformeln (a), (b), (c) dargestellten Chroman-Derivate



die mit den Formeln (d) und (e) erläuterten Indan-Derivate



sowie Trisphenol mit der Formel (f)



Als weitere schwer- bzw. nichtflüchtige Nebenprodukte enthalten die Reaktionsrückstände der Bisphenolherstellung noch geringe Mengen an Phenolpolymeren, aromatischen Feststoffen wie Dimethylxanthen sowie weiteren Rückständen. Auch nicht umgesetztes Phenol kann in geringer Menge vorhanden sein.

Der Anteil des Bisphenols an der Gesamtmischung aus Bisphenol und Nebenprodukten ist gewöhnlich geringer als 80 Gew.-%, kann aber auch unter 50 Gew.-% liegen. Es ist sogar möglich, das zur Herstellung von gewissen Polymeren wie Polycarbonaten erforderliche Bisphenol A weitgehend, d.h. bis auf 10 %, insbesondere bis auf 30 bis 40 %, zu entfernen und das restliche Bisphenol A zusammen mit den z.B. für die Polycarbonatherstellung nicht brauchbaren Nebenprodukten, insbesondere mit dem Rückstand als die phenolische Komponente des Bindemittels zu verwenden. Hierzu wird der Rückstand entweder im grob zerkleinerten Zustand oder als Schmelze eingesetzt.

Geeignete Formaldehyd abgebende Stoffe sind beispielsweise Paraformaldehyd, 1,3,5-Trioxan (Metaformaldehyd), Hexamethylentetramin und Oxazolidine wie z.B. 4,4-Dimethyloxazolidin, aber auch Verbindungen mit Methylolgruppen, die sich bei erhöhter Temperatur nach der Gleichung  $RCH_2OH \rightarrow RH + HCHO$  zersetzen. Besonders bevorzugt sind wäßrige Formaldehyd-Lösungen, vorzugsweise mit 25 bis 60, insbesondere 35 bis 55 Gew.-% Formaldehyd-Gehalt und Paraformaldehyd als Formaldehyd abspaltende Verbindung.

Nach der Umsetzung des Bisphenols und gegebenenfalls der bei der Bisphenol-Herstellung anfallenden Nebenprodukte mit Formaldehyd zeigt das entstandene Phenolharz normalerweise einen Wassergehalt zwischen 1 und 40 Gew.-%. Da

diese phenolischen Komponenten mit Wasser kein azeotropes Gemisch bilden, werden in dem nachfolgenden Trocknungsprozeß nur kleine Mengen Formaldehyd abgetrennt, so daß eine relativ einfache Reinigung des Abwassers und der Abluft möglich ist.

Die zugesetzte Katalysatormenge wird in Abhängigkeit von der Menge an phenolischen Kernen der phenolischen Verbindungen eingestellt. Je Mol an phenolischem Kern wird 0,01 bis 0,1 Mol an basischem Katalysator zugesetzt, z.B. zu Bisphenol 0,02 bis 0,2 Mol einer der oben als Katalysator genannten Verbindungen.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des vor-kondensierten Phenolharzes nach Anspruch 9 und das bei der Verwendung erhaltene Produkt (Anspruch 12). Hierbei wird ein Formkörper mit einem gepreßten Kern aus festen inerten Teilchen hergestellt, die von hitzegehärtetem Phenolharz umgeben sind. Das Phenolharz wird im festen Zustand oder in wäßriger Lösung oder Dispersion mit den inerten Teilchen gemischt, gegebenenfalls getrocknet und anschließend die erhaltene Harz/Teilchenmischung unter Hitzeeinwirkung zu dem Kern des Formkörpers verpreßt, wobei das Phenolharz vollständig aushärtet.

Das Phenolharz der Erfindung zeichnet sich durch ein ausgezeichnetes Fließverhalten beim Verpressen aus. Die inerten Teilchen werden gleichmäßig vom Phenolharz umgeben. Durch die gleichmäßige Verteilung des Harzes im resultierenden Formkörper zeigt das Endprodukt verringerte Wasseraufnahme und Quellung, d.h., die hygrischen Eigenschaften der Formkörper sind, verglichen mit Produkten gemäß Stand der Technik, wesentlich verbessert. Auf die Kernschicht aufgebraachte Dekorschichten sind besonders stoßfest und zeigen gute Haftung zur Kernschicht. Diese Eigenschaften sind von besonderer Bedeutung, wenn der

Formkörper als Fassadenverkleidungsplatte eingesetzt wird.

5 Das verbesserte Fließverhalten des Harzes hat weiterhin die Folge, daß - verglichen mit Platten mit gleich guten mechanischen Eigenschaften - für die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper weniger Harz gebraucht wird. Durch den höheren Anteil an inerten Teilchen erhält der Formkörper verbesserte Eigenschaften hinsichtlich  
10 Elastizität und Biegefestigkeit (verbesserte mechanische Eigenschaften).

Die hygrischen und mechanischen Eigenschaften der Formkörper werden durch die Härtung der Phenolharze  
15 (Crosslinking oder Vernetzung) beeinflusst. Figur 1 zeigt die Abhängigkeit der mechanischen (Kurve 1) und hygrischen (Kurve 2) Eigenschaften von der Härtungszeit. Mit zunehmender Härtungszeit, d.h. mit zunehmender Härtung, verbessern sich zunächst die mechanischen Eigenschaften  
20 (vgl. Kurve 1; dargestellt als E-Modul und Biegefestigkeit) drastisch, durchlaufen ein Maximum, um dann, mit weiter zunehmender Härtungszeit, wieder abzufallen. Demgegenüber verbessern sich die hygrischen Eigenschaften (vgl. Kurve 2; dargestellt als Quellung und Wasseraufnahme)  
25 zunächst mit zunehmender Härtung kontinuierlich und nähern sich dann im oberen Härtungsbereich asymptotisch einem Grenzwert an.

Durch Verwendung der erfindungsgemäßen Harze lassen sich  
30 insbesondere die hygrischen Eigenschaften der Formkörper deutlich verbessern. Durch Variation der Härtungszeit lassen sich dann gleichfalls die mechanischen Eigenschaften verbessern. Dies wird anhand der Figur 2 näher erläutert. Figur 2 zeigt einen Vergleich der mechanischen  
35 und hygrischen Eigenschaften zwischen Formkörpern, die einerseits mit üblichen Harzen (s. Kurven 1 in Figur 2)

und andererseits mit den erfindungsgemäßen Harzen hergestellt werden (s. Kurven 2 in Figur 2). So kann man

a) bei gleichbleibender Härtung (Härtungszeit) durch Verwendung der erfindungsgemäßen Harze eine Verbesserung der hygrischen Eigenschaften realisieren (s. Abstand a) in Figure 2) oder

b) bei gleichbleibenden hygrischen Eigenschaften durch eine kürzere Härtungszeit eine deutliche Verbesserung der mechanischen Eigenschaften erreichen (s. Abstand b) in Figur 2) oder

c) durch Kombination von erfindungsgemäßigem Harz und Variation der Härtungszeit sowohl die mechanischen als auch die hygrischen Eigenschaften der Formkörper verbessern.

Formkörper mit verbesserten hygrischen Eigenschaften gemäß a) sind charakterisiert durch ein E-Modul von größer gleich  $8.000 \text{ N/mm}^2$ , insbesondere von  $8.000$  bis  $10.000 \text{ N/mm}^2$ , einer Biegefestigkeit von  $100$  bis  $120 \text{ N/mm}^2$ , insbesondere größer gleich  $110 \text{ N/mm}^2$ , einer Quellung von  $1$  bis  $3 \%$ , insbesondere kleiner gleich  $2 \%$  und einer Wasseraufnahme von kleiner gleich  $1 \%$ , insbesondere  $0,5$  bis  $1 \%$ .

Förmkörper mit verbesserten mechanischen Eigenschaften gemäß b) sind charakterisiert durch ein E-Modul von größer gleich  $10.000 \text{ N/mm}^2$ , insbesondere  $10.000$  bis  $12.000 \text{ N/mm}^2$ , einer Biegefestigkeit von größer gleich  $140 \text{ N/mm}^2$ , insbesondere  $140$  bis  $180 \text{ N/mm}^2$ , einer Quellung von  $2$  bis  $4 \%$ , insbesondere kleiner gleich  $3 \%$  und einer Wasseraufnahme von  $1$  bis  $2 \%$ , insbesondere kleiner gleich  $1,5 \%$ .

Durch die besseren hygrischen Eigenschaften bei Verwendung des erfindungsgemäßen Harzes ist es möglich, unter Beibehaltung der hygrischen Eigenschaften den Harzgehalt

zu reduzieren. Die Harzeinsparung hat eine beträchtliche Materialkostenreduzierung zur Folge. Gleichzeitig hat dies den Vorteil, daß der Faseranteil der Platte zunimmt, wodurch die Platten höhere, d.h. bessere mechanische Eigenschaften bekommen.

In Figur 3 sind die Verbesserungsmöglichkeiten schematisch dargestellt. Man erkennt deutlich, daß beim Übergang von einem üblichen Harz zu einem erfindungsgemäßen Harz die hygrischen Eigenschaften verbessert werden. Reduziert man den Harzgehalt von 31 auf 25 % und verwendet ein erfindungsgemäßes Harz, so bleiben die hygrischen Eigenschaften im wesentlichen konstant und die mechanischen Eigenschaften verbessern sich sprunghaft.

Die bei der Verwendung des Phenolharzes eingesetzten festen inerten Teilchen reagieren mit dem Phenolharz nicht oder nur in geringem Maß und werden unter dem bei der Verpressung auftretenden Druck praktisch nicht verformt. Die Teilchen sind z.B. auf Basis von Holz, Cellulose, Kunststoff oder anorganischem Material, z.B. Gesteinspulver oder -fasern aufgebaut und werden zusammen mit dem Phenolharz in der Hitze verpreßt. In bevorzugter Ausführungsform bestehen die Teilchen aus Holzfasern, Hemicellulosefasern und/oder Cellulosefasern, insbesondere aus Holzfasern mit 0 bis 40 Gew.-% Cellulosefasern, bezogen auf das Gesamtgewicht der Fasern. Die Holzfasern werden hergestellt aus Holzarten, die eine Zerfaserung erlauben. Zur Herstellung von Holzfasern wird das Holz in einer Mühle zu Holzschnitzeln zerkleinert, die erhaltenen Holzschnitzel mit Wasserdampf unter einem Wasserdampfdruck von 1 bis 10 bar in wenigen Minuten erweicht und anschließend, z.B. zwischen zwei beweglichen Scheiben, zu Holzfasern zerkleinert. Die erhaltenen Holzfasern werden vor oder nach dem Vermischen mit dem Phe-

5        nolharz vorzugsweise auf einen Wassergehalt von kleiner  
als 10 % getrocknet. Die faserförmigen inerten Teilchen,  
insbesondere die Holzfasern und Cellulosefasern haben  
eine Länge von 0,3 bis 20 mm, eine mittlere Länge von 0,5  
bis 3 mm und einen mittleren Durchmesser von 0,025 bis  
0,05 mm. Der Durchmesserbereich liegt im Bereich von  
0,01 bis 1 mm.

10        Zusätzlich zu oder anstelle von Holzfasern können auch  
größere Lignocellulose enthaltende Teilchen wie Holz-  
späne, Holzmehl, Holzschliff oder Teilchen von anderen  
Naturprodukten wie Baumwolle, Stroh und dergleichen ver-  
wendet werden, wie sie z.B. in der Industrie oder in  
holzverarbeitenden Werkstätten als Abfall anfallen.  
15        Ebenso können zusätzlich zu oder anstelle von Holzteil-  
chen Kunststoffteilchen, z.B. in Form von Granulat oder  
Fasern, eingesetzt werden. Celluloseteilchen werden  
durch chemischen Aufschluß von Holzfasern erhalten, wobei  
wasserlösliche Anteile im Holz sowie die Lignocellulose  
20        entfernt wird.

Auch Papiere, z.B. Natronkraftpapier oder Vliesstoffe  
können für die erfindungsgemäße Verwendung des Phenol-  
harzes eingesetzt werden.

25        Der Anteil des mit den inerten Teilchen vermischten Phe-  
nolharzes beträgt gewöhnlich 15 bis 90, insbesondere 20  
bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten  
inerten Teilchen.

30        Die Herstellung der Mischung aus Phenolharz und inerten  
Teilchen erfolgt z.B. in einer Knetmaschine oder einer  
Mühle, oder beim Verlassen der Zerfaserungsvorrichtung in  
einem turbulenten Wasserdampfstrom. Das Vermischen des  
35        Phenolharzes mit den inerten Teilchen erfolgt bei einer



Temperatur, bei der praktisch noch keine weitere Kondensation eintritt.

- 5 Zur Verpressung der Harz/Teilchenmischung unter Ausbildung eines flächenförmigen Formkörpers werden wegen der leichteren Handhabung zweckmäßigerweise in einer Vorstufe vorverdichtete und vorgeformte flächenförmige Prepregs eingesetzt. Zur Herstellung dieser Prepregs wird die
- 10 erhaltene Mischung aus Phenolharz und inerten Teilchen z.B. in eine Presse oder in eine Tiefziehanlage eingebracht und unter einem Druck von 10 bis 50, insbesondere 20 bis 40 bar sowie einer Temperatur von 10 bis 100, insbesondere 40 bis 80 °C zu platten-, tafel- oder folienförmigen vorverdichteten Prepregs vorgepreßt oder tiefge-
- 15 zogen. Bei Verwendung von Papieren oder Vliesstoffen werden diese mit einer wäßrigen Lösung oder wäßrigen Dispersion des Phenolharzes imprägniert und/oder beschichtet (Wasseranteil 50-70 %).
- 20 Die Mischung aus Phenolharz und den inerten Teilchen, bzw. die vorverdichteten Prepregs, bzw. mit Phenolharz versehenen Papiere oder Vliesstoffe werden anschließend in der Hitze unter dreidimensionaler Vernetzung der phenolischen Komponenten zum gewünschten Formkörper, z.B.
- 25 zu Platten, Brettern, Balken, Stangen, Rohren oder Gehäusen verpreßt. Bei der Verwendung von Papieren oder Vliesstoffen wird gewöhnlich ein Stapel aus einer Vielzahl von übereinanderliegenden Papieren bzw. Vliesstoffen verpreßt. Das bei dieser Hitzeverpressung entstandene
- 30 Phenolharz ist nicht mehr schmelzbar und befindet sich somit im C-Zustand. Die Temperatur wird während der Hitzeverpressung im allgemeinen so gewählt, daß praktisch eine vollständige Aushärtung des Harzes erfolgt. Sie liegt gewöhnlich bei mindestens 120, vorzugsweise 130 bis
- 35 250, insbesondere 140 bis 200 °C.

Der erforderliche Preßdruck liegt im Bereich von 5 bis 100 bar, insbesondere 20 bis 80 bar. Die Preßzeit ist abhängig von der Dicke des Formkörpers und der Temperatur und beträgt gewöhnlich 5 bis 30 min.

5

Als Preßvorrichtungen können Tiefziehanlagen, kontinuierlich arbeitende Walzen oder taktweise arbeitende Plattenpressen eingesetzt werden. Diese Preßvorrichtungen zeigen eine glatte oder strukturierte Preßfläche und dienen zur Herstellung von flachen Platten oder besitzen eine profilartige Preßfläche und werden zur Herstellung von Platten mit profilartiger Form, z.B. in Form von Winkeln oder gewellten Platten, verwendet.

15 Der unter Verwendung des Phenolharzes erhaltene Formkörper ist eine flächenhafte Platte oder Folie, deren Oberflächenform dem Anwendungszweck angepaßt ist und die zum Beispiel gewinkelte, gebogene oder plane Form aufweist. Insbesondere ist der Formkörper ein Plattenkörper mit im wesentlichen ebener Fläche. Es sind aber auch profilförmige, stangenförmige oder rohrförmige Körper herstellbar.

25 Der fertiggestellte Formkörper mit der obengenannten Menge an Phenolharz von 15 bis 90 Gew.-% zeigt bei Verwendung von Holz- und/oder Cellulosepartikeln eine Dichte von 600 bis 1500 kg/m<sup>3</sup>. In Platten- oder Folienform beträgt seine Dicke 0,5 bis 100, vorzugsweise 2 bis 40, insbesondere 2 bis 20 mm. In Abhängigkeit von der gewünschten Dicke des Formkörpers wird die Dicke der Prepregs vor der abschließenden Verpressung eingestellt.

Es ist auch möglich, die Prepregs vor dem Verpressen ein- oder beidseitig mit einer dekorativen Schicht aus einer Dekorfolie aus einem Gewebe, Vliesstoff, einem Kunststoff-, Papier- oder Holzfolie abzudecken, wobei die De-

35

- korfolie mit einem hitzehärtbaren Harz, insbesondere mit einem Melamin-Formaldehydharz, bereits imprägniert ist. Zweckmäßigerweise zeigt die Dekorfolie ein Flächengewicht von 80 bis 400, insbesondere 120 bis 300 g/m<sup>2</sup>. Das vor-
- 5 verdichtete Teilchengemisch des Prepregs wird dann zusammen mit der Dekorschicht unter den obengenannten Bedingungen in der Hitze unter Bildung eines dekorativen Formkörpers, insbesondere einer dekorativen Platte, verpreßt.
- 10 Dekorative Schichten können auch nach dem letzten Preßvorgang durch Kaschieren des Formkörpers mit entsprechenden Oberflächenfolien aufgebracht werden. Eine dekorative Oberfläche kann nachträglich insbesondere durch Lackieren des Formkörpers erzeugt werden.
- 15 Zur Herstellung von kratzfesten und gegebenenfalls besonders witterungsbeständigen Oberflächen werden mit Elektronenstrahlen vernetzbare Harze, insbesondere vernetzbare aliphatische Polyurethanharze oder Polyesterharze,
- 20 auf die Oberfläche des verpreßten Formkörpers aufgebracht und anschließend vernetzt. Die erhaltene Harzschicht wird gegebenenfalls einer Druckbehandlung unterworfen. Zur Erhöhung der dekorativen Wirkung enthalten diese Harzschichten ebenfalls Füllstoffe oder Farbstoffpig-
- 25 mente. Die Herstellung solcher Oberflächenschichten ist in der EP-A-0 166 153 und EP-A-0 216 269 beschrieben. Es ist auch möglich, die in den beiden Druckschriften beschriebenen dekorativen Platten als Oberflächenschicht für einen folien- oder plattenförmigen Formkörper der
- 30 vorliegenden Erfindung zu verwenden.

Die Erfindung wird anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert.

Beispiel 1

100 Gew.-Tl. einer Mischung von phenolischen Verbindungen aus der Herstellung von 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A) durch Umsetzung von Phenol und Aceton werden in geschmolzener Form mit 27 Gew.-Tl. Paraformaldehyd (92%ig, 8% Wasser) gemischt und die erhaltene Mischung auf 90 °C erhitzt. Die Mischung der phenolischen Verbindungen hat die folgende Zusammensetzung:

10	30	Gew.-Tl. Bisphenol A
	16	Gew.-Tl. 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)propan
	20	Gew.-Tl. Cromanderivate
	22,5	Gew.-Tl. Indanderivate
15	7,5	Gew.-Tl. Trisphenol
	8	Gew.-Tl. sonstige Phenololigomere

Das heiße Gemisch wird kontinuierlich in einen Rohrreaktor gebracht. Durch eine andere Öffnung des Reaktors wird Katalysator (NaOH) zugefügt. Die mittlere Verweildauer der Mischung im Reaktor beträgt 5 Minuten, die Temperatur 100 °C. Das entstandene Phenolharz wird kontinuierlich aus dem Reaktor herausgeführt.

25 Aus dem NMR-Spektrum läßt sich entnehmen, daß die Anzahl der an phenolischen Kernen addierten Formaldehyd-Moleküle in bezug auf die Anzahl der noch reaktiven Stellen in den phenolischen Kernen (=100 %) etwa 90 % beträgt. Das Phenolharz enthält somit im wesentlichen Formaldehyd-Additionsprodukte von Formaldehyd mit Bisphenol A und mit Nebenprodukten der Bisphenol-Herstellung. Dagegen sind Kondensationsprodukte nur in sehr geringen Mengen vorhanden, d.h. eine Weiterreaktion von Additionsprodukten mit Bisphenol A und mit Nebenprodukten aus der Herstellung des Bisphenol A hat praktisch nicht stattgefunden (d.h.  $C \approx 0$ ). Das Verhältnis A:B:C beträgt also 1:0.85:0.

Beispiel 2

Beispiel 1 wird wiederholt unter Verwendung einer geschmolzenen Mischung aus 100 Gew.-Tl. der phenolischen Verbindungen aus der Herstellung von Bisphenol A durch Umsetzung von Aceton mit Phenol mit 25 Gew.-Tl. Paraformaldehyd (82%, 18% Wasser). Die Mischung der phenolischen Verbindungen hat die folgende Zusammensetzung:

- |    |             |  |
|----|-------------|--|
| 10 | 20 Gew.-Tl. | Bisphenol A                                    |
|    | 1 Gew.-Tl.  | 2-(2-hydroxyphenyl)-2-(4-hydroxyphenyl)-propan |
|    | 30 Gew.-Tl. | Cromanderivate                                 |
|    | 28 Gew.-Tl. | Indanderivate                                  |
| 15 | 5 Gew.-Tl.  | Spirobisindan                                  |
|    | 5 Gew.-Tl.  | Trisphenol                                     |
|    | 3 Gew.-Tl.  | Dimethylxanthen                                |
|    | 8 Gew.-Tl.  | Di- und Trimere von Phenol                     |
- 20 Man erhält wie in Beispiel 1 ein Phenolharz, bei dem Formaldehyd im phenolischen Ring addiert ist. Eine Kondensation ist nur in ganz geringem Ausmaß eingetreten.

Beispiel 3

25 Beispiel 1 wird wiederholt, jedoch wird der Kondensationsgrad des Harzes durch Variation der mittleren Verweilzeit der Mischung im Reaktor verändert (Einflußnahme auf das Verhältnis A:B:C).

- 30 Es werden folgende Verweilzeiten eingehalten:
- a) 5 Minuten → erfindungsgemäße Harze (A:B:C = 1:0,85:0)
- b) 15 Minuten → normal kondensierte Harze (A:B:C = 1:0,85:0,8)
- 35 c) 30 Minuten → hoch kondensierte Harze (A:B:C = 1:0,85:2,0)

- I. 900 g dieser Harze werden mit 2.000 g trockenen Holzfasern zu plattenförmigen Prepregs vorgeformt und verdichtet. Diese Prepregs werden mit Dekorbogen versehen und anschließend bei unterschiedlichen Preßzeiten in einer Presse bei 150 °C und 90 MPa Druck gepreßt.

Auf diese Weise werden unter Verwendung der oben angeführten Harze dekorative Platten in einer dicke von 8 mm hergestellt mit zunehmenden Härungszeiten. In Tabelle 1 sind die Eigenschaften der einzelnen Platten angegeben.

- II. In der gleichen Weise werden Platten hergestellt mit 700 g statt 900 g des erfindungsgemäßen Harzes bezogen auf 2.000 g trockene Holzfasern. In Tabelle 2 sind die Eigenschaften dieser Platten angegeben.



Tabelle 2

Harzmenge g pro 2000 Holzfasern		900					700				
Preßzeit Min.		5'	10'	20'	30'	40'	5'	10'	20'	30'	40'
Eigenschaften											
Dicke	Mm.	8,0	8,1	8,0	7,9	8,1	7,8	7,7	7,9	7,7	7,8
Dichte	Kg/m <sup>3</sup>	1411	1405	1401	1400	1399	1408	1401	1400	1396	1394
Biegef.	N/mm <sup>2</sup>	128	178	164	158	145	144	190	174	170	163
E-Modul	N/mm <sup>2</sup> · 10 <sup>3</sup>	12,0	12,8	11,7	11,0	10,9	12,8	13,8	12,9	12,2	11,7
Quellung	%	10,2	5,7	2,5	1,9	1,4	12,8	6,7	2,9	2,2	1,7
Was.aufn.	%	1,86	1,28	0,77	0,64	0,58	2,43	1,56	0,96	0,82	0,78



Aus Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß sowohl die mechanische Festigkeit (vgl. Biegefestigkeit und E-Modul) als auch die hygrischen Eigenschaften der Platten bei Verwendung der erfindungsgemäßen Harze (vgl. Spalte 5 Min) besser sind als bei Verwendung üblicher Harze (normal bzw. hochkondensierte Harze, vgl. Spalten 15 bzw. 30 Min).

Tabelle 2 zeigt, daß sogar bei Verwendung geringer Mengen des erfindungsgemäßen Harzes, die hygrischen Eigenschaften noch als gut zu bezeichnen sind, wobei sich die mechanischen Eigenschaften sprunghaft verbessern (vgl. Quellung und Wasseraufnahme sowie Biegefestigkeit und E-Modul).

#### 15 Beispiel 4

900 g des nach Beispiel 2 hergestellten Harzes werden mit 2000 g Holzfasern zu plattenförmigen Prepregs vorgeformt und vorverdichtet. Die Prepregs werden beidseitig mit einem melaminimprägnierten Dekorpapier versehen und anschließend in einer Presse bei 150 °C während 20 Min. unter 80 MPa Druck verpreßt. Die Plattendicke ist 6,1 mm.

#### Platteneigenschaften:

25	Biegefestigkeit	170	N/mm <sup>2</sup>	(DIN 53 452)
	E-Modul	12400	N/mm <sup>2</sup>	(DIN 53 452)
	Wasseraufnahme	0,41%	(2 h kochen)	(DIN 53 799)
30	Kantenquellung	1,38%	(2 h kochen)	(DIN 53 799)

#### Beispiel 5

Die Zugabe von 9,6 Gew-% Mono/Diammoniumphosphat und 5,0 Gew-% Aluminiumhydratpulver zu der in Beispiel 3 a)I hergestellten Mischung aus Harz/Holzfasern (=100 %) ergibt eine schwer entflammbare Platte gemäß DIN 4102 mit

ansonsten unveränderten Eigenschaften (Norm ISO '92 wird erfüllt).

#### Beispiel 6

5 1000 g Bisphenol A und 515 g Formaldehyd-Lösung (50%ig)  
werden auf ca. 90 °C erhitzt, wobei sich das Bisphenol A  
löst. Diese Lösung wird einem kontinuierlichen Reaktor  
vom Kaskade-Typ zugeführt. In einer getrennten Zuleitung  
10 wird Katalysator (Natronlauge, 40%ig) zugeführt. Nach  
einer mittleren Reaktionszeit von 4 Minuten erhält man  
ein Phenolharz, bei dem die Zahl der reaktionsfähigen  
Stellen des Phenolkerns zu der Anzahl der Formaldehyd  
addierten Stellen zu der Anzahl der kondensierten Stellen  
sich verhält wie 1:0,98:0,01.

15

#### Beispiel 7

950 g Phenolharz-Lösung aus Beispiel 6 werden mit 2000 g  
trockenen Holzfasern homogen gemischt und hiernach mit  
Luft bis auf einen Wassergehalt von 2 % getrocknet.  
20 Diese Fasern werden zu einem Prepreg vorgeformt, danach  
beidseitig mit dekorativen Schichten versehen, wie in EP-  
A-0 216 269 beschrieben. Anschließend wird bei 90 bar  
während 15 Min. bei 150 °C verpreßt. Die so hergestell-  
ten Platten zeigen eine optimale Kombination von Eigen-  
25 schaften gegen Witterungseinflüsse und mechanische Bela-  
stungen. Diese Platte ist also hervorragend geeignet für  
Außenanwendungen, wie z.B. als Fassadenverkleidungs-  
platten.

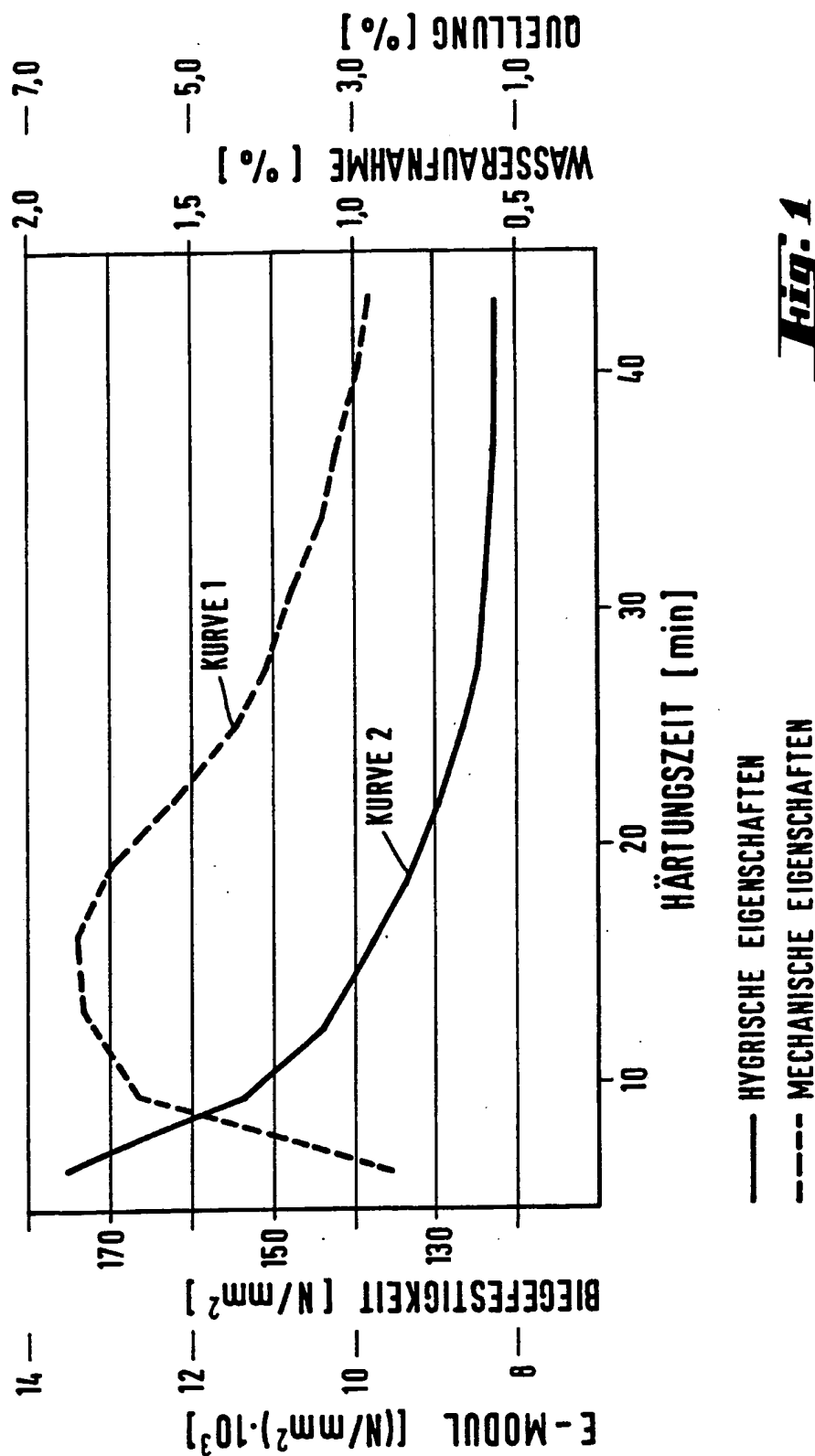
30

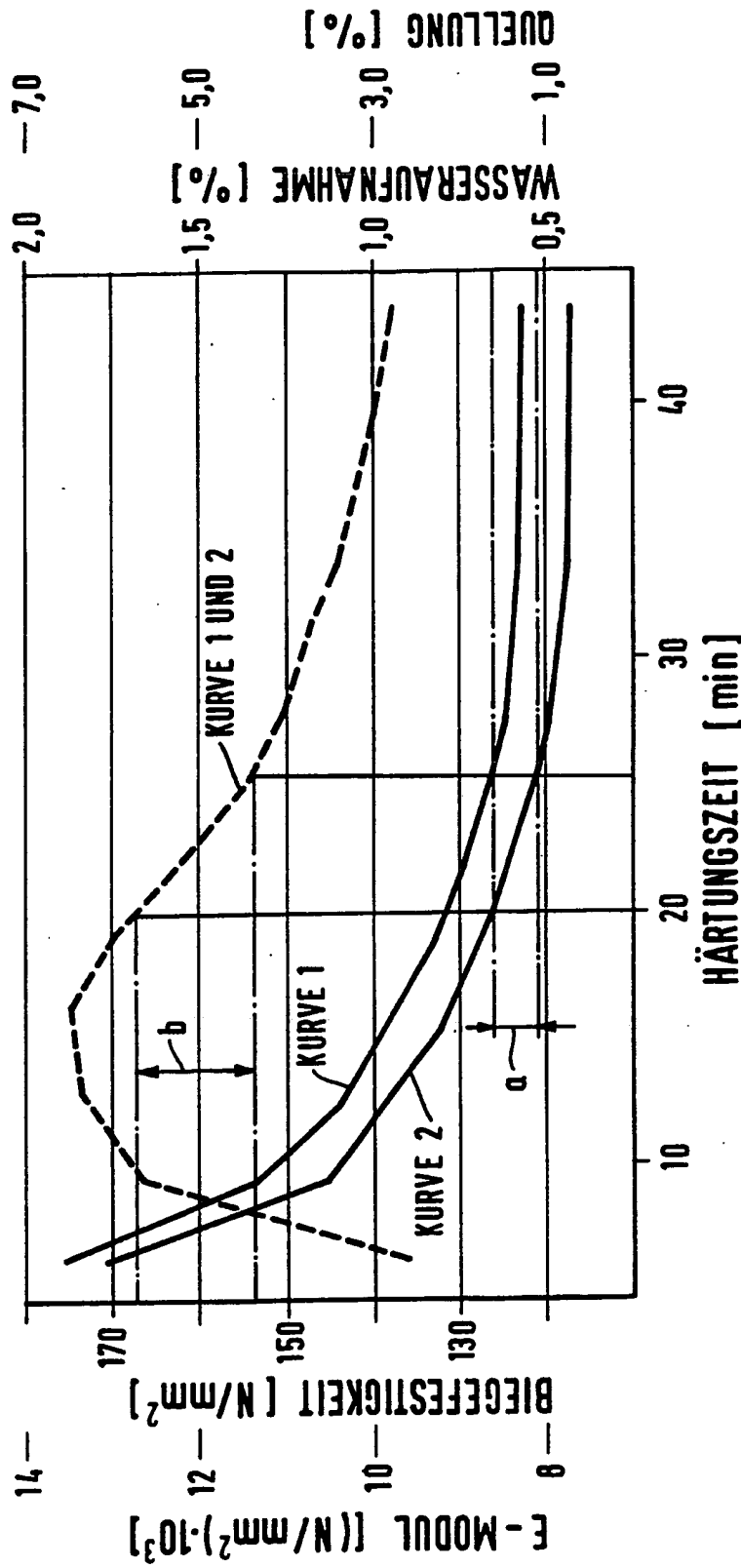
## Patentansprüche

1. Phenolharz, dadurch gekennzeichnet, daß es aus der Umsetzung von phenolischen Verbindungen, vorzugsweise von Verbindungen auf Basis von Bisphenol, insbesondere Bis(hydroxyphenyl)alkan, mit Formaldehyd und/oder einer Formaldehyd abspaltenden Verbindung in Gegenwart eines Katalysators, hergestellt ist und daß die gesamte Anzahl der reaktionsfähigen Stellen (A) im Phenolharz zu der gesamten Anzahl der Stellen (B) im Phenolharz, an denen Formaldehyd addiert ist, zu der gesamten Anzahl der Stellen (C) im Phenolharz, in denen zwei Moleküle der phenolischen Verbindungen über eine Methylengruppe miteinander kondensiert sind, sich verhalten wie
- (A):(B):(C)=1:(0,85 bis 1,0):(größer gleich 0,05, insbesondere größer gleich 0,02).
2. Phenolharz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Bis(hydroxyphenyl)alkan einen geradkettigen Alkanrest mit 1 bis 6, insbesondere 1 bis 4 C-Atomen oder einen Cycloalkanrest, vorzugsweise mit 4-8 C-Atomen, aufweist.
3. Phenolharz nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die phenolischen Verbindungen Bisphenol und gegebenenfalls weitere bei der Herstellung des Bisphenol erhaltene Nebenprodukte umfassen.
4. Phenolharz nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die phenolischen Verbindungen die bei der Kondensation von Phenol und Aceton zu 2,2'-Bis(4-hydroxyphenyl)propan entstandenen Nebenprodukte umfassen.

5. Verfahren zur Herstellung von Phenolharz, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Mischung aus phenolischer Verbindung, vorzugsweise auf Basis von Bisphenol, und Aldehyd, vorzugsweise Formaldehyd und/oder Formaldehyd abspaltender Verbindung, sowie Katalysator und gegebenenfalls weitere bei der Phenolharzherstellung übliche Additive 1-15, vorzugsweise 2-10 Minuten lang bei mindestens 60 °C erhitzt.  
5
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einem kontinuierlichen Verfahren erfolgt.  
10
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren in einem Kaskademehrtank-Reaktor durchgeführt wird.  
15
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Formaldehyd abspaltende Verbindung Hexamethylentetramin, Paraformaldehyd, Metaformaldehyd und/oder Oxazolidine umfaßt.  
20
9. Verwendung des Phenolharzes nach einem der Ansprüche 1 bis 4 zur Herstellung von Formkörpern mit einem gepreßten Kern aus festen inerten Teilchen, die von dem hitzegehärteten Phenolharz umgeben sind, wobei das Phenolharz mit den inerten Teilchen gemischt und anschließend die erhaltene Harz/Teilchenmischung unter Hitzeeinwirkung zu dem Kern des Formkörpers verpreßt wird.  
25  
30
10. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man auf wenigstens einer Oberfläche des Kerns vor oder nach dem Verpressen eine dekorative Schicht aufbringt.  
35

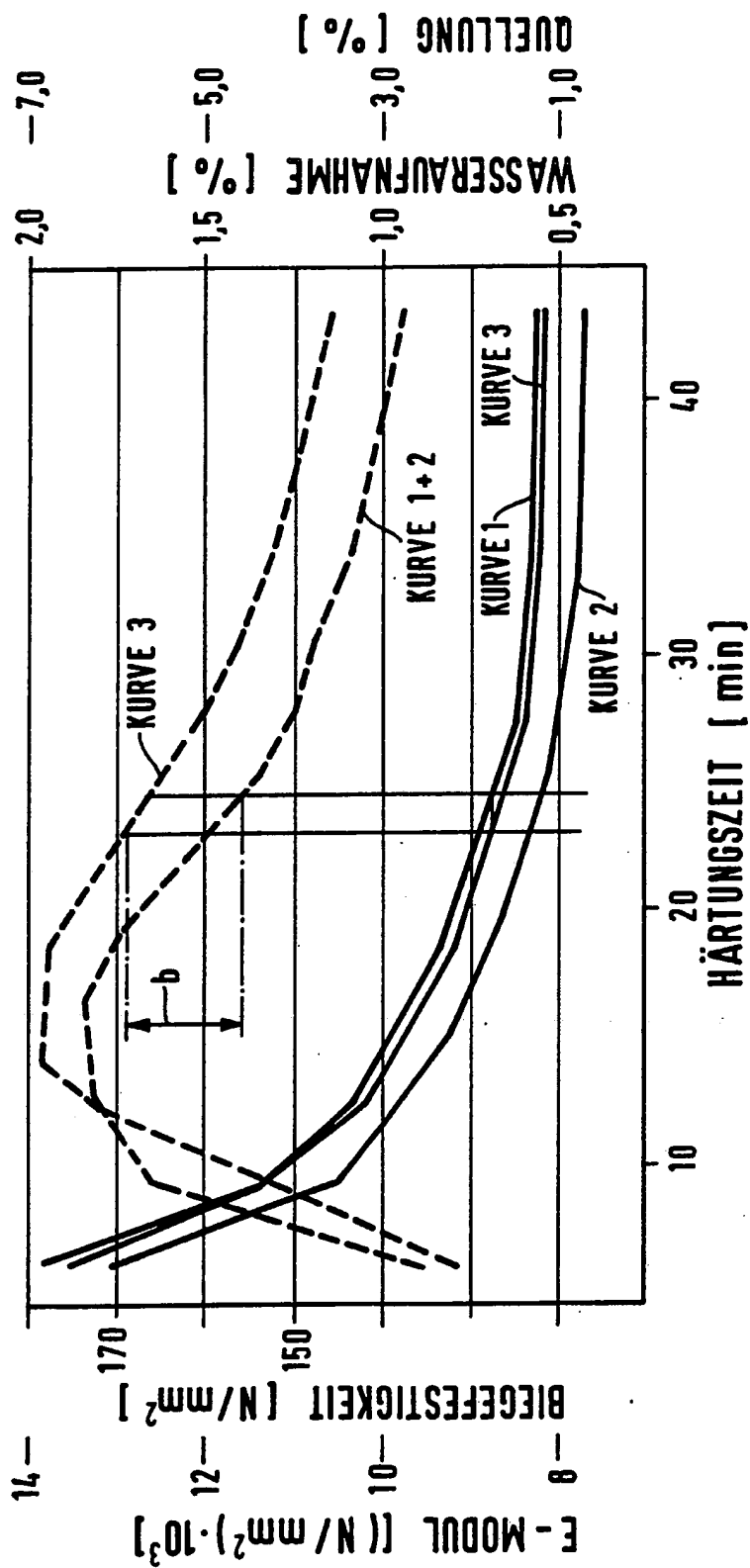
11. Verwendung nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,  
daß das Phenolharz in wäßriger Lösung mit den inerten  
Teilchen gemischt wird, das Wasser entfernt und  
anschließend die Harz/Teilchenmischung unter Hitze-  
einwirkung zu dem Kern des Formkörpers verpreßt  
wird.
12. Formkörper mit einem Kern aus festen, inerten Teil-  
chen, die von dem Phenolharz nach einem der Ansprü-  
che 1 bis 4 umgeben sind.
13. Formkörper, insbesondere Platten mit einem phenol-  
harzumgebenen Kern aus festen, inerten Teilchen, ge-  
kennzeichnet durch ein E-Modul von größer gleich  
8.000 N/mm<sup>2</sup>, eine Biegefestigkeit von 100 bis  
120 N/mm<sup>2</sup>, eine Wasseraufnahme von kleiner gleich  
1 % und eine Quellung von 1 bis 3 %.
14. Formkörper, insbesondere Platte mit einem phenol-  
harzumgebenen Kern aus festen, inerten Teilchen,  
gekennzeichnet durch ein E-Modul von größer gleich  
10.000 N/mm<sup>2</sup>, eine Biegefestigkeit von größer gleich  
140 N/mm<sup>2</sup>, eine Wasseraufnahme von 1 bis 2 % und  
eine Quellung von 2 bis 4 %.





— HYGRISCHE EIGENSCHAFTEN { KURVE 1 = STANDARD HARZ  
 KURVE 2 = ERFINDUNGSGEMÄßES HARZ  
 - - - - MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN { KURVE 1 = STANDARD HARZ  
 KURVE 2 = ERFINDUNGSGEMÄßES HARZ

**Fig. 2**



— HYGRISCHE EIGENSCHAFTEN  
 --- MECHANISCHE EIGENSCHAFTEN

{ KURVE 1 = STANDARD HARZ HARZGEHALT 31%  
 KURVE 2 = ERFINDUNGSGEMÄSSES HARZ HARZGEHALT 31%  
 KURVE 3 = ERFINDUNGSGEMÄSSES HARZ HARZGEHALT 25% }  
 { KURVE 1 = STANDARD HARZ HARZGEHALT 31%  
 KURVE 2 = ERFINDUNGSGEMÄSSES HARZ HARZGEHALT 31%  
 KURVE 3 = ERFINDUNGSGEMÄSSES HARZ HARZGEHALT 25% }

**Fig. 3**



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 91/01087

<b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (If several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC		
Int. Cl. <sup>5</sup> C 08 G 8/08, C 07 C 39/12, B 27 N 1/00		
<b>II. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>		
Classification System	Classification Symbols	
Int. Cl. <sup>5</sup>	C 08 G, C 07 C, B 27 N	
Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>		
<b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>		
Category <sup>10</sup>	Citation of Document, <sup>11</sup> with Indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>	Relevant to Claim No. <sup>13</sup>
X	US, A, 3000847 (G.E. GRAHAM et al.) 19 September 1961, see column 2, lines 14-53	1-3
Y		9-11
Y	EP, A, 0081147 (HOECHST AG) 15 June 1983, see examples, claims 26,27 (cited in the application)	9-11
X	EP, A, 0147538 (DOW CHEMICAL) 10 July 1985, see page 6, line 9 - page 7, line 15	1-5
A	DE, A, 2437131 (BAYER AG) 12 February 1976	
A	EP, A, 0001580 (BAYER AG) 2 May 1979	
A	WPI, File Supplier, AN=7801307, Derwent Publications Ltd (London, GB), & JP, A, 52138593 (TOYO KOGYO), 18 November 1977	
-----		
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
<b>IV. CERTIFICATION</b>		
Date of the Actual Completion of the International Search		Date of Mailing of this International Search Report
28 August 1991 (28.08.91)		1 October 1991 (01.10.91)
International Searching Authority		Signature of Authorized Officer
European Patent Office		

**ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT  
ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO.**

EP 9101087  
SA 47869

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 25/09/91  
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3000847		None	
EP-A- 0081147	15-06-83	DE-A- 3147989	16-06-83
		CA-A- 1188865	18-06-85
		US-A- 4503115	05-03-85
EP-A- 0147538	10-07-85	US-A- 4468507	28-08-84
		AU-B- 560884	16-04-87
		AU-A- 3434984	03-06-85
		CA-A- 1218495	24-02-87
		JP-T- 60501663	03-10-85
		JP-B- 62041964	05-09-87
		WO-A- 8502193	23-05-85
DE-A- 2437131	12-02-76	None	
EP-A- 0001580	02-05-79	DE-A- 2746138	19-04-79
		JP-A- 54064589	24-05-79
		US-A- 4260704	07-04-81

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 91/01087

<b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC Int.C1.5                      C 08 G    8/08                      C 07 C    39/12                      B 27 N    1/00		
<b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>		
Recherchierte Mindestprüfstoff <sup>7</sup>		
Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole	
Int.C1.5	C 08 G                      C 07 C                      B 27 N	
Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>		
<b>III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN <sup>9</sup></b>		
Art. <sup>o</sup>	Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>	Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>
X  Y  Y   X  A  A	US,A,3000847 (G.E. GRAHAM et al.) 19. September 1961, siehe Spalte 2, Zeilen 14-53 --- EP,A,0081147 (HOECHST AG) 15. Juni 1983, siehe Beispiele, Ansprüche 26,27 (in der Anmeldung erwähnt) --- EP,A,0147538 (DOW CHEMICAL) 10. Juli 1985, siehe Seite 6, Zeile 9 - Seite 7, Zeile 15 --- DE,A,2437131 (BAYER AG) 12. Februar 1976 --- EP,A,0001580 (BAYER AG) 02. Mai 1979 --- -/-	1-3  9-11  9-11   1-5
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p><sup>10</sup> Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen <sup>10</sup> :</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ansstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"A" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> </div> </div>		
<b>IV. BESCHEINIGUNG</b>		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  <div style="text-align: center;">28-08-1991</div>	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts  <div style="text-align: center;">01.10.91</div>	
Internationale Recherchenbehörde  <div style="text-align: center;">EUROPAISCHES PATENTAMT</div>	Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten  <div style="text-align: right;"> <div style="display: inline-block; vertical-align: middle;">Mme Dagmar FRANK</div> </div>	

## III. EINSCHLAGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2)

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WPI, File Supplier, AN=7801307, Derwent Publications Ltd (London, GB), & JP,A,52138593 (TOYO KOGYO), 18. November 1977 -----	

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.

EP 9101087  
SA 47869

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentedokumente angegeben.  
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 25/09/91  
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 3000847		Keine	
EP-A- 0081147	15-06-83	DE-A- 3147989 CA-A- 1188865 US-A- 4503115	16-06-83 18-06-85 05-03-85
EP-A- 0147538	10-07-85	US-A- 4468507 AU-B- 560884 AU-A- 3434984 CA-A- 1218495 JP-T- 60501663 JP-B- 62041964 WO-A- 8502193	28-08-84 16-04-87 03-06-85 24-02-87 03-10-85 05-09-87 23-05-85
DE-A- 2437131	12-02-76	Keine	
EP-A- 0001580	02-05-79	DE-A- 2746138 JP-A- 54064589 US-A- 4260704	19-04-79 24-05-79 07-04-81

EPO FORM P0473

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**